КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

Том XLVIII 1986 № 5

УДК 532.66.537

СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В ПЛОСКОМ КАПИЛЛЯРЕ

Жарких Н. И., Духин С. С.

Основными характеристиками строения двойного электрического слоя в плоской щели являются функция связи заряда стенки с ее потенциалом ψ_S и потенциал в центре щели. Для простейшей модели (1—1-валентный электролит, одинаковые заряды на стенках) в работе проанализированы возможности получения аналитических выражений для указанных зависимостей на основе предположений $\varkappa h \gg 1$; $\varkappa h \ll 1$; $|F\psi_S/RT| \ll 1$ ($\varkappa$ — обратный дебаевский радиус, h — полуширина щели). Даны первое и второе приближения по каждому из этих неравенств и формулы, имеющие место при одновременном выполнении двух неравенств (например, $\varkappa h \ll 1$ и $|F\psi_S/RT| \ll 1$), всего имеется 14 явных формул и приведена схема расположения областей их применимости на плоскости ψ_S—$\varkappa h$.

Количественная теория двойного электрического слоя (ДС) продолжает интенсивно развиваться ввиду ее большого значения для проблем устойчивости коллоидов [1], неравновесных электроповерхностных явлений [2], мембранных процессов [3], электротехнологии дисперсных систем [4]. Для этих приложений рассмотрение ДС, формирующегося вблизи бесконечной плоской границы раздела сред, оказывается недостаточным. Простейшей модельной системой, пригодной для разнообразных изысканий, является ДС, формируемый в плоскопараллельной однородно заряженной щели. Результаты, полученные для этой модели с помощью метода Дерягина [5], могут быть применены для расчета электростатического взаимодействия коллоидных частиц. Плоскопараллельный капилляр является простейшей моделью поры и часто рассматривается в теории неравновесных электроповерхностных явлений [6]. Модель плоского капилляра может служить основой для количественного анализа влияния перекрытия ДС на связывание противоионов [7]. Однако несмотря на важность проблемы строения ДС в плоском капилляре [8], до сих пор не были выявлены все предельные случаи, в которых возможно получение асимптотических решений, не систематизированы приближенные методы, используемые в этой задаче. Цель данной работы — восполнить этот пробел.

Чтобы не осложнять выявление основных закономерностей строения ДС, рассмотрим случай бинарного одно-одновалентного электролита. Обобщение полученных результатов на случай произвольного симметричного электролита может быть проведено элементарно (заменой переменных). Для обобщения на случай несимметричного электролита полезно воспользоваться работой [9].

Функция связи заряда с потенциалом и значение потенциала в центре плоской щели являются важнейшими параметрами, определяющими электростатическую компоненту расклинивающего давления [10]. Знание этих величин позволяет вычислять свободную энергию ДС [11] и ее изменение по мере изменения ширины щели.

Математическая формулировка задачи о двойном слое. Уравнение Пуассона — Больцмана, описывающее строение равновесного ДС, имеет вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \varkappa^2 \operatorname{sh} \Psi \qquad (1.1)$$

где Ψ — безразмерный потенциал ДС (измеренный в единицах RT/F); $\varkappa = (8\pi F^2 C_0/\varepsilon RT)$ — обратный дебаевский радиус; c_0 — концентрация электролита в растворе, равновесном с ДС.

Одно из граничных условий следует из соображений симметрии задачи и имеет универсальный характер: напряженность поля в центре зазора должна быть равна нулю:

$$\left.\frac{d\Psi}{dx}\right|_{x=0} = 0 \tag{1.2}$$

Потенциал в центре зазора неизвестен и является важнейшим искомым параметром, так что для него приняты различные стандартные обозначения, например $\Psi_d = \Psi|_{x=0}$.

Второе граничное условие задается на поверхности щели и имеет различный вид в зависимости от механизма формирования ДС. В подавляющем большинстве работ считают заданной величиной либо потенциал поверхности Ψ_s, либо ее плотность заряда σ_s. Следует отметить, что эта формулировка задачи обсуждалась в [12], а ее точное решение было дано еще в 1948 г. [13]. Одна из важнейших задач, связанных с решением уравнения Пуассона — Больцмана, состоит в том, чтобы установить связь между зарядом и потенциалом поверхности.

Эта зависимость установлена в самом общем, но неявном виде на основе уравнения электростатики, связывающего поверхностную плотность заряда с величиной напряженности электрического поля у поверхности. Если можно не учитывать проникновение электрического поля внутрь частиц, поверхности которых образуют щель (это проникновение рассматривается в [14, 15]), то уравнение электростатики примет вид

$$4\pi\sigma_S = \frac{\varepsilon RT}{F}\left.\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right|_{x=h} \tag{1.3}$$

Уравнение (1.1) совместно с краевыми условиями и соотношение (1.3) позволяют однозначно установить связь заряда поверхности с ее потенциалом. Она была уже установлена ранее на основе точного решения [13], но в неявном виде, весьма неудобном для использования (см. Приложение 1).

Система параметров задачи. Чтобы систематизировать все множество параметров, характеризующих нашу задачу, их прежде всего необходимо привести к безразмерному виду. Координату x естественно измерять или в единицах полуширины щели h

$$y = x/h$$

или в единицах дебаевского радиуса

$$z = \varkappa x$$

Важным параметром задачи является отношение этих линейных размеров $\varkappa h$. Естественной единицей измерения потенциала является комбинация RT/F, равная ~25 мВ. Естественной единицей измерения плотности поверхностного заряда является заряд, образовавшийся при оседании на поверхность всех катионов из слоя некоторой толщины. Если в качестве единицы длины взять $\varkappa^{-1}$, то безразмерный заряд σ_1 выражается формулой

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_S}{FC_0\varkappa^{-1}} \tag{2.1}$$

Если же за единицу длины взять h, то безразмерный заряд

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_S}{FC_0 h} = \frac{\sigma_1}{\varkappa h} \tag{2.2}$$

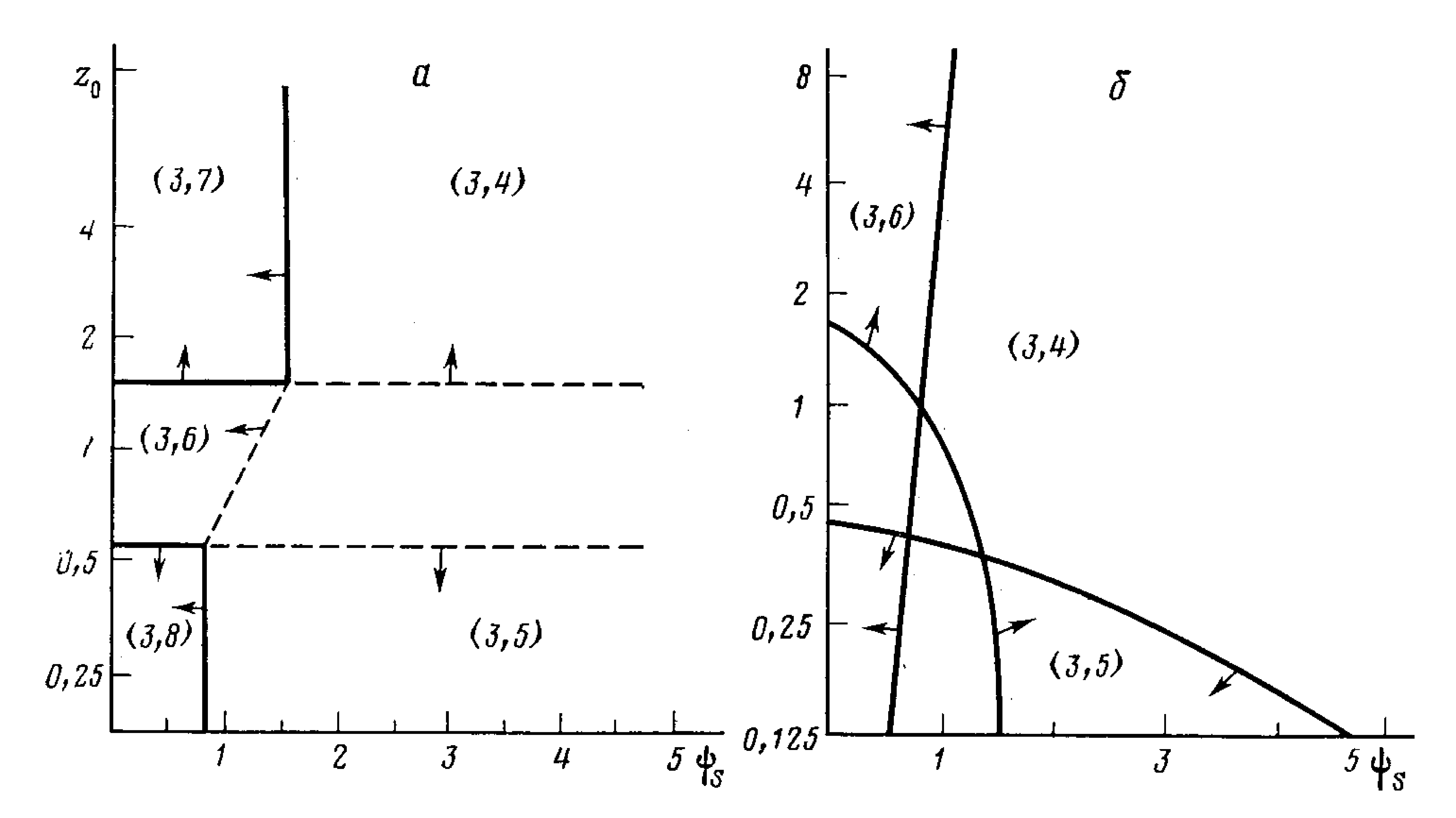


Рис. 1. Области применимости основных предельных формул (3.4)—(3.6), полученные из условия взаимного согласия (*а*) и из условия малости поправок второго приближения (*б*)

Кроме заряда σ_1 (или σ_2) и величины $\varkappa h$ в задачу входят потенциал стенки Ψ_s, потенциал в центре зазора Ψ_d и разность этих величин $\Delta\Psi$

$$\Delta\Psi=\Psi_s-\Psi_d \tag{2.3}$$

Каждая из этих шести величин может быть мала или велика по сравнению с единицей, и в принципе в каждом из этих предельных случаев можно ожидать упрощения общего решения.

Не все из перечисленных параметров являются независимыми: распределение потенциала полностью определяется заданием двух параметров, а остальные можно выразить через них. В качестве исходной пары параметров можно взять любые две величины, но для расчетов удобнее всего исходить из потенциала Ψ_s и относительной ширины щели $z_0=\varkappa h$.

Основные предельные случаи. К числу основных предельных случаев мы будем относить ситуации, когда выполняется одно из неравенств

$$z_0\gg 1 \tag{3.1}$$

$$z_0\ll 1 \tag{3.2}$$

$$|\Psi_s|\ll 1 \tag{3.3}$$

Неравенство (3.1) соответствует очень тонким ДС, когда их перекрытием можно пренебречь, (3.2) — очень толстым ДС, когда их перекрытие настолько сильно, что потенциал ДС почти однороден и фиксированный заряд стенок можно считать равномерно распределенным по объему щели (гомогенное, или доннановское приближение). Неравенство (3.3) соответствует слабозаряженным поверхностям, когда возможна линеаризация уравнения (1.1) (дебаевское приближение). Рис. 1, *а* показывает соотношение между этими случаями. В каждом из них можно получить простые формулы для $\sigma_1(\Psi_s, z_0)$, $\Psi_s(\sigma_1, z_0)$ и Ψ_d.

При условии (3.1) имеют место формулы

$$\sigma_1=4\mathrm{sh}(\Psi_s/2);\quad \Psi_s=2\mathrm{arsh}(\sigma_1/4); \tag{3.4}$$

$$\Psi_d=0$$

При условии (3.2)

$$\sigma_2=2\mathrm{sh}\Psi_s;\ \Psi_s=\mathrm{arsh}(\sigma_2/2);\ \Psi_d=\Psi_s; \tag{3.5}$$

При условии (3.3)

$$\sigma_1 = 2\Psi_S \operatorname{th} z_0;\ \Psi_S = \frac{\sigma_1}{2} \operatorname{cth} z_0;\ \Psi_d = \Psi_S/\operatorname{ch} z_0 \tag{3.6}$$

Замечательным свойством формул (3.4)—(3.6) является равномерная сходимость даваемых ими приближений при всех значениях входящих в них параметров (разумеется, если эти последние совместимы с условиями (3.1)—(3.3) соответственно).

При одновременном выполнении (3.3) и одного из условий (3.1), (3.2) справедливы следующие формулы: при условиях (3.1) и (3.3)

$$\sigma_1 = 2\Psi_S;\ \Psi_S = \sigma_1/S;\ \Psi_d = 0 \tag{3.7}$$

при условиях (3.2) и (3.3)

$$\sigma_2 = 2\Psi_S;\ \Psi_S = \sigma_2/2;\ \Psi_d = \Psi_S \tag{3.8}$$

Пределы (3.7) и (3.8) могут быть получены как из (3.6), так и из (3.4), (3.5) — результаты при этом совпадают, что является взаимным доказательством правильности (3.4), (3.5).

Границы применимости основных предельных формул. Чтобы конкретизировать условия (3.1)—(3.3), при которых справедливы формулы (3.4)—(3.6), необходимо получить поправки к последним, основываясь на неравенствах (3.1)—(3.3). Прежде чем получать такие поправки, оценим эти пределы из условий взаимной проверки: например, при выполнении (3.7) можно оценить, как хорошо работает дебаевское приближение в тонком ДС и, наоборот, как хорошо работает приближение тонкого ДС для малых Ψ_S и т. д. При условии (3.3) формулы (3.4) справедливы до

$$z_0 \geqslant 1{,}5 \tag{4.1}$$

а формулы (3.5) — до

$$z_0 \leqslant 0{,}55 \tag{4.2}$$

При условии (3.1) формулы (3.6) справедливы до

$$|\Psi_S| \leqslant 1{,}55 \tag{4.3}$$

а при условии (3.2) — до

$$|\Psi_S| \leqslant 0{,}77 \tag{4.4}$$

Неравенства (4.1) — (4.3) обеспечивают относительную погрешность соответствующих формул 10%. Эти пределы нанесены на рис. 1 сплошными линиями. Сопоставление (4.3) и (4.4) позволяет предположить, что при произвольных z_0 предел применимости дебаевского приближения лежит между значениями (4.3) и (4.4) и может быть интерполирован, например, гиперболическим тангенсом:

$$|\Psi_S| \leqslant 0{,}77 + 0{,}78 \operatorname{th} z_0 \tag{4.5}$$

Следует понимать, что оценки (4.1) — (4.4) получены для функций связи заряда с потенциалом и не гарантируют 10%-ной погрешности других величин. Например, если по (3.4) $\Psi_d = 0$, то условие (4.1) отнюдь не означает, что $\Psi_d = 0$ вплоть до указанного предела: при $z_0 \sim 2\Psi_d$ конечно и относительная погрешность формул (3.4) в этом смысле бесконечна. Если нас интересует само значение Ψ_d, то нельзя пользоваться (3.4); если же нас интересует само $\Delta\Psi$, то нельзя пользоваться (4.5) и нужно использовать уточненные формулы.

Поправки к основным предельным формулам. Условие (3.1) позволяет уточнить формулы (3.4) так:

$$\sigma_1 = 4 \operatorname{sh} \frac{\Psi_S}{2} \left(1 - 2 \exp(-2z_0)/\operatorname{ch}^4 (\Psi_S/4)\right)$$

$$\Psi_S = 2 \operatorname{arsh} \frac{\sigma_1}{4} + \frac{4 \sigma_1 \exp(-2z_0)}{\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma_1}{4}\right)^2} \left(1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma_1}{4}\right)^2}\right)^2} \tag{5.1}$$

$$\Psi_d = 8\,\mathrm{th}\,(\Psi_S/4)\exp(-z_0)$$

(см. Приложение 2).

Условие (3.2) позволяет уточнить формулы (3.5) так:

$$\sigma_2 = 2\,\mathrm{sh}\,\Psi_S\left(1 - \frac{z_0^2}{3}\,\mathrm{ch}\,\Psi_S\right)$$

$$\Psi_S = \mathrm{arsh}\frac{\sigma_2}{2} + \frac{z_0^2\sigma_2}{6}\left(1 + \frac{z_0^2\sigma_2^2}{12\sqrt{1+\frac{\sigma_2^2}{4}}}\right) \qquad (5.2)$$

$$\Psi_d = \Psi_S - \frac{z_0^2\,\mathrm{sh}\,\Psi_S}{2} = \Psi_S - \frac{\sigma_2 z_0^2}{4}$$

(см. Приложение 3).

Условие (3.3) позволяет уточнить формулы (3.6) так:

$$\sigma_1 = 2\Psi_S\,\mathrm{th}\,z_0 + \frac{\Psi_S^3}{12}\left(\mathrm{th}\,z_0 + \frac{3}{2}\frac{\mathrm{th}\,z_0}{\mathrm{ch}^2 z_0} + \frac{3}{2}\frac{z_0}{\mathrm{ch}^4 z_0}\right)$$

$$\Psi_S = \frac{\sigma_1}{2}\,\mathrm{cth}\,z_0 - \frac{\sigma_1^3\,\mathrm{cth}^4 z_0}{192}\left(\mathrm{th}\,z_0 + \frac{3}{2}\frac{\mathrm{th}\,z_0}{\mathrm{ch}^2 z_0} + \frac{3z_0}{2\mathrm{ch}^4 z_0}\right) \qquad (5.3)$$

$$\Psi_d = \frac{\Psi_S}{\mathrm{ch}\,z_0} - \frac{\Psi_S^3}{6\mathrm{ch}\,z_0}\left(\frac{\mathrm{sh}^2 z_0}{8} + \frac{3}{8} z_0\,\mathrm{th}\,z_0\right)$$

(см. Приложение 4).

Приближения, выражаемые формулами (5.1)—(5.3), мы будем называть суперпозиционным (слабого перекрытия ДС), квазигомогенным (квазидебаевским) и Ла-Мера — Гронвелла — Сандведа (ЛГС) соответственно.

Характерным отличием формул (5.1) и (5.2) от (3.4), (3.5) является возможность расчета величины Ψ_d и $\Delta\Psi$ соответственно, необходимых для вычисления расклинивающего давления. Поэтому если для связи заряда с потенциалом формулы (5.1), (5.2) являются вторым приближением, то для Ψ_d — первым. (Это определяет и двоякий характер понятия «точность приближения» — она существенно различна по отношению к различным величинам.)

Пределы применимости уточненных формул. Рассмотрим точность формул (5.1) — (5.3) по отношению к связи заряда с потенциалом (рис. 1, *б*). Сравнивая поправки (5.1)—(5.3) с исходными формулами (3.4)—(3.6), можно получить пределы применимости последних не из условия взаимного согласия разных приближений, а в собственных рамках подхода. Кроме того, требования взаимного согласия позволяют получить ряд оценок типа (4.1) — (4.4) для самих уточненных формул.

Формулы (5.1) переходят в (3.4) при условии

$$\frac{2\exp(-2z_0)}{\mathrm{ch}^4(\Psi_S/4)} \ll 1 \qquad (6.1)$$

которое при $\Psi_S \to 0$ приводит к ограничению

$$z_0 \geqslant 1{,}5 \qquad (6.2)$$

а при высоких Ψ_S еще более смягчается (см. рис. 1, *б*). Последнее представляется естественным, поскольку в сильнозаряженном ДС основное падение потенциала происходит в непосредственной близости поверхности — области, в которой поведение потенциала при слабом перекрытии ДС изменяется мало. Подчеркнем, что совпадение численных значений (6.2) и (4.1) является случайным, так как получены они разными методами.

Формулы (5.2) переходят в (3.5) при условии

$$\frac{z_0^2 \operatorname{sh} \Psi_S}{2\Psi_S} \ll 1 \tag{6.3}$$

которое при $\Psi_S \to 0$ дает ограничение

$$z_0 \leqslant 0{,}45 \tag{6.4}$$

а при более высоких Ψ_S становится более жестким. Это также понятно в силу изложенного выше рассуждения: предел (3.5) соответствует ситуации, когда перекрываются внутренние области ДС, толщина которых резко падает с ростом Ψ_S.

Формулы (5.3) переходят в (3.6) при условии

$$\frac{\Psi_S^2}{8}\left(1+\frac{3}{2\operatorname{ch}^2 z_0}+\frac{3z_0}{2\operatorname{sh} z_0 \operatorname{ch}^3 z_0}\right) \ll 1 \tag{6.5}$$

которое при $z_0 \to 0$ дает

$$|\Psi_S| \leqslant 0{,}57 \tag{6.6}$$

а при $z_0 \to \infty$

$$|\Psi_S| \leqslant 0{,}9 \tag{6.7}$$

которые жестче ограничений (4.3) и (4.4) соответственно.

Сравнивая оценки (6.1)—(6.7) с оценками (4.1)—(4.4), можно заключить, что оценки из условия взаимного согласия в общем завышают пределы применимости формул (3.4)—(3.6).

Рассмотрим теперь вопрос о взаимном согласии формул (5.1)—(5.3). При одновременном выполнении (3.1) и (3.3) формулы (5.1) и (5.3) переходят в

$$\begin{gathered}
\sigma_1 = 2\Psi_S(1-2\exp(-2z_0)) + \frac{\Psi_S^3}{12}(1+4\exp(-2z_0)) \\
\Psi_S = \frac{\sigma_1}{2}(1+2\exp(-2z_0)) - \frac{\sigma_1^3}{192}(1+12\exp(-2z_0)) \\
\Psi_d = \left(2\Psi_S - \frac{\Psi_S^3}{24}\right)\exp(-z_0)
\end{gathered} \tag{6.8}$$

При одновременном выполнении (3.2) и (3.3) формулы (5.2) и (5.3) переходят в

$$\begin{gathered}
\sigma_2 = 2\Psi_S\left(1-\frac{z_0^2}{3}\right) + \frac{\Psi_S^3}{3}\left(1-\frac{4z_0^2}{3}\right) \\
\Psi_S = \frac{\sigma_2}{2}\left(1+\frac{z_0^2}{3}\right) - \frac{\sigma_2^3}{48} \\
\Psi_d = \Psi_S\left(1-\frac{z_0^2}{2}\right) - \frac{\Psi_S^3 z_0^2}{12}
\end{gathered} \tag{6.9}$$

Формулы (6.8) и (6.9) дают уточнения формул (3.7) и (3.8) соответственно. При усилении неравенств (3.1) — (3.3) формулы (6.8), (6.9) допускают дальнейшее упрощение: при $z_0 \to \infty$ (6.8) переходит в

$$\sigma_1 = 2\Psi_S + \Psi_S^3/12; \quad \Psi_S = \frac{\sigma_1}{2} - \frac{\sigma_1^3}{192}; \quad \Psi_d = 0 \tag{6.10}$$

При $\Psi_S \to 0$ (6.8) переходит в

$$\begin{gathered}
\sigma_1 = 2\Psi_S(1-2\exp(-2z_0)) \\
\Psi_S = \frac{\sigma_1}{2}(1+2\exp(-2z_0)) \\
\Psi_d = 2\Psi_S\exp(-2z_0)
\end{gathered} \tag{6.11}$$

при $z_0 \to 0$ (6.9) переходит в

$$\sigma_2 = 2\Psi_S + \Psi_S^2/3$$
$$\Psi_S = \frac{\sigma_2}{2} - \frac{\sigma_2^3}{48} \tag{6.12}$$
$$\Psi_d = \Psi_s$$

при $\Psi_s \to 0$ (6.9) переходит в

$$\sigma_2 = 2\Psi_S\left(1 - \frac{z_0^2}{3}\right)$$
$$\Psi_S = \frac{\sigma_2}{2}\left(1 + \frac{z_0^2}{3}\right) \tag{6.13}$$
$$\Psi_d = \Psi_S\left(1 - \frac{z_0^2}{2}\right)$$

Чтобы наглядно представить себе ситуации, при которых возможно использование приведенных выше формул, обратимся к рис. 2, на котором в идеализированном виде показаны границы применимости основных приближений (сплошные линии) и уточнений их (пунктирные линии). Каждое из этих приближений справедливо в некоторой полосе значений z_0 и Ψ_s. Всего имеется 6 полос, образующих при пересечении 8 областей, в которых выполняются сразу два неравенства и возможно дополнительное упрощение формул. В общей сложности, таким образом, имеется 14 приближенных формул, которые описаны выше (3.4)—(3.8), (5.1) — (5.3), (6.8) — (6.13).

Задавшись определенной величиной погрешности, можно детализировать условные границы рис. 2, подобно тому, как это сделано на рис. 1 и 2. Ясно, что чем выше допустимая погрешность, тем больше будет каждая из областей рис. 2, при этом некоторые области могут перекрываться. Область, в которой отсутствуют приближенные формулы, будет при этом сокращаться и может исчезнуть совсем (в этом случае, сравнивая некоторые из приведенных выше разложений, можно получить приближенные формулы для любых значений параметров).

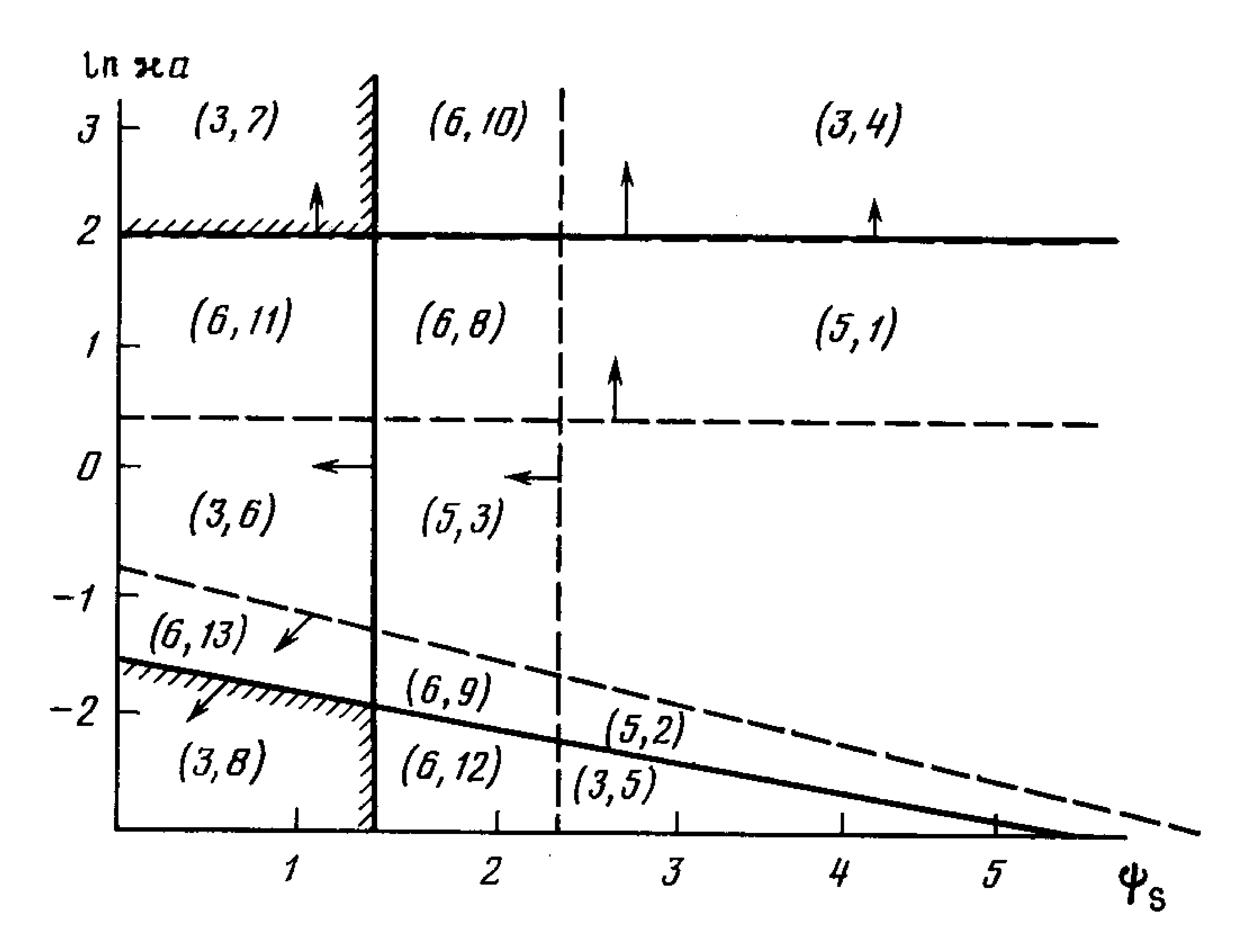


Рис. 2. Схема расположения областей применимости основных и уточненных формул

Приложение 1

Точное решение уравнения Пуассона — Больцмана в плоской щели. Краевая задача (1.1)—(1.3) допускает точное решение [12], которое позволяет выразить связь заряда с потенциалом в неявном виде

$$\sigma_1^2/8 = \operatorname{ch}\Psi_S - \operatorname{ch}\Psi_d \qquad (7.1)$$

$$z_0^2 = mF^2\,(\varphi/m) \qquad (7.2)$$

где

$$m = 2/(1+\operatorname{ch}\Psi_d) = 2/(1+\operatorname{ch}\Psi_S - \sigma_1^2\,|\,8) \qquad (7.3)$$

— параметр, а

$$\varphi = \arcsin\left(\frac{\operatorname{ch}\Psi_S - \operatorname{ch}\Psi_d}{\operatorname{ch}\Psi_S - 1}\right)^{1/2} = \arcsin\frac{|\sigma_1|}{\sqrt{8\,(\operatorname{ch}\Psi_S - 1)}} \qquad (7.4)$$

— амплитуда неполного эллиптического интеграла $F(\varphi/m)$.

Приложение 2

Приближение суперпозиции. Чтобы получить из точных формул (7.1)—(7.4) явные приближенные формулы (5.1), предположим, что

$$|\Psi_d| \ll 1 \qquad (8.1)$$

(Это справедливо при достаточно больших z_0.) Тогда параметр (7.3) близок к 1, а амплитуда (7.4) — к $\pi/2$; воспользовавшись вторым обстоятельством, применим формулу [16, П. 17.4.13]:

$$F(\varphi/m) = K(m) - F(\mu/m) \qquad (8.2)$$

где

$$\mu = \operatorname{arctg}\left(\frac{\operatorname{ctg}\varphi}{(1-m)^{1/2}}\right)$$

Из условия (8.1) следует

$$m \approx 1 - \Psi_d^2/4$$
$$m_1 \equiv 1 - m \approx \Psi_d^2/4$$
$$\sin\varphi \approx 1 \qquad (8.3)$$
$$\cos\varphi \approx \Psi_d/[2(\operatorname{ch}\Psi_S - 1)]^{1/2}$$
$$\mu \approx \operatorname{arctg}[2/(\operatorname{ch}\Psi_S - 1)]^{1/2}$$

Чтобы получить приближенные формулы для каждого из членов в правой части (8.2), воспользуемся тем, что при $m \to 1$ [17, с. 112]

$$K(m) = \frac{1}{2}\ln\frac{16}{m_1} + m_1\left(\frac{1}{8}\ln\frac{16}{m_1} - \frac{1}{4}\right) + \ldots \qquad (8.4)$$

$$F(\mu/m) = \int_0^t \frac{ds}{[(1-s^2)(1-ms^2)]^{1/2}} \approx \int_0^t \frac{ds}{(1-s^2)}\left(1 - \frac{m_1 s^2}{2(1-s^2)}\right) =$$

$$= -\frac{1}{2}\ln\left|\frac{t-1}{t+1}\right| - \frac{m_1}{2}\left[-\frac{t}{2(t^2-1)} + \frac{1}{4}\ln\left|\frac{t-1}{t+1}\right|\right] \qquad (8.5)$$

где

$$t = \sin\mu = (\operatorname{ch}(\Psi_S/2))^{-1}$$

Подставив (8.2)—(8.5) в (7.1)—(7.4), получим

$$z_0 = \frac{1}{2}\ln\frac{64}{\Psi_d^2} + \frac{1}{2}\ln\left[\operatorname{th}\left(\frac{\Psi_S}{4}\right)\right] \qquad (8.6)$$

откуда непосредственно следует (5.1).

Можно попытаться усовершенствовать разложение (5.1), заменив условие (8.1) на более слабое условие

$$\operatorname{ch}\Psi_d \ll \operatorname{ch}\Psi_S \qquad (8.7)$$

Но это предположение не позволяет получить аналитическое решение в явном виде.

Приложение 3

Квазидебаевское приближение. Чтобы получить из (7.1)—(7.4) формулы (5.2), предположим, что

$$|\Delta\Psi| \ll 1 \qquad (9.1)$$

(это справедливо при достаточно малых z_0). Тогда величины $|\sigma_1|$ и φ малы и можно записать

$$F(\varphi/m) \approx \varphi + \frac{m\varphi^3}{6} \tag{9.2}$$

Подставив (9.2) в (7.2), получим

$$z_0^2 = m\varphi^2 \left(1 + \frac{m\varphi^2}{3}\right) \tag{9.3}$$

$$m \approx \frac{2}{1 + \operatorname{ch}\Psi_S}\left(1 + \frac{\sigma_1^2}{8(\operatorname{ch}\Psi_S + 1)}\right) \tag{9.4}$$

$$\varphi = \frac{|\sigma_1|}{[8(\operatorname{ch}\Psi_S - 1)]^{1/2}}\left(1 + \frac{\sigma_1^2}{48(\operatorname{ch}\Psi_S - 1)}\right) \tag{9.5}$$

Поскольку при условии (9.1)

$$\Delta\Psi \approx \frac{\sigma_1^2}{8 \operatorname{sh}\Psi_S}$$

то малость $|\Delta\Psi|$ означает и малость $|\sigma_1|$; подставив (9.4) и (9.5) в (9.3) и воспользовавшись этим обстоятельством, получим (5.2).

Приложение 4

Приближение Ла-Мера — Гранвелла — Сандведа. Это приближение проще получить не из точного решения (7.1)—(7.4), а непосредственно из уравнения (1.1), которое в рассматриваемом приближении принимает вид

$$\frac{d^2\Psi}{dz^2} = \Psi + \frac{\Psi^3}{6} \tag{10.1}$$

Решение его будем искать в виде

$$\Psi = \Psi_S f_1(z) + \Psi_S^3 f_2(z)$$

тогда для f_1, f_2 получим уравнения

$$\frac{d^2 f_1}{dz^2} = f_1; \quad \frac{d^2 f_2}{dz^2} = f_2 + \frac{f_1^3}{6} \tag{10.2}$$

краевые условия для f_1, f_2 имеют вид

$$\left.\frac{df_1}{dz}\right|_{z=0} = 0 \quad \left.\frac{df_2}{dz}\right|_{z=0} = 0$$
$$f_1|_{z=z_0} = 1 \quad f_2|_{z=z_0} = 0 \tag{10.3}$$

Решение задачи (10.2), (10.3) следующее

$$f_1 = \frac{\operatorname{ch} z}{\operatorname{ch} z_0}$$

$$f_2 = -\frac{\operatorname{ch} z}{6 \operatorname{ch}^4 z_0}\int_0^{z_0} \operatorname{ch}^3 t \operatorname{sh}(z_0 - t)\,dt + \frac{1}{6 \operatorname{ch}^3 z_0}\int_0^{z} \operatorname{ch}^3 t \operatorname{sh}(z - t)\,dt \tag{10.4}$$

Откуда следует (5.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дерягин Б. В.* Успехи химии, 1979, т. 48, № 7, с. 675.
2. *Derjaguin B. V., Dukhin S. S., Shilov V. N.* Adv. Colloid Interface Sci., 1980, v. 13, p. 153.
3. *Derjaguin B. V., Churaev N. V., Martynov G. A.* J. Colloid. Interface Sci., 1980, v. 75, № 2, 419.
4. *Духин С. С., Эстрела-Льопис В. Р., Жолковский Э. К.* Электроповерхностные явления и электрофильтрование. Киев: Наук. думка, 1984, с. 288.
5. *Derjaguin B. V.* Kolloid-Z., 1934, B. 69, № 2, S. 155.
6. *Чураев Н. В., Дерягин Б. В.* Докл. АН СССР, 1966, т. 169, № 2, с. 369.
7. *Healy T. W., Chan D., White L. R.* Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 1207.

8. *Devereux D. F., de Bruin P. L.* Interaction of Plane Parallel Double Layers, Massachusets Institute of Technology, The MIT Press, 1963.
9. *Муллер В. М.* Коллоид. журн., 1976, т. 38, № 4, с. 704.
10. *Дерягин Б. В., Чураев Н. В.* Коллоид. журн., 1976, т. 38, № 3, с. 438.
11. *Суллер В. М.* В сб.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М.: Наука, 1974, с. 245.
12. *Муллер В. М.* В сб.: Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967, с. 272.
13. *Verwey E. J. W., Overbeek J. Th. G.* Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. N. Y.— Amsterdam: Elsevier Publ., 1948, p. 148.
14. *Шилов В. Н.* Коллоид. журн., 1972, т. 34, № 1, с. 147.
15. *Шилов В. Н.* Коллоид. журн., 1972, т. 37, № 6, с. 1143.
16. Справочник по специальным функциям/Под ред. Абрамовица М. А., Стиган И. М.: Наука, 1979. 832 с.
17. *Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф.* Специальные функции: формулы, графики, таблицы. М.: Наука, 1977. 343 с.

Институт коллоидной химии
и химии воды АН УССР
Киев

Поступила в редакцию
10.XII.1985

STRUCTURE OF AN ELECTRIC DOUBLE LAYER IN A FLAT CAPILLARY

Zharkykh N. I., Dukhin S. S.

Summary

A function of the relationship between a wall charge with its potential ψ_s and the potential at the slit centre are the main characteristics of the structure of a double electric layer in a flat slit.For the simplest model (e. g. I—I-valence elecrolyte, and equal charges on walls) the possibilities for obtaining analytic expressions for the aforesaid dependences have been analyzed on the basis of the following suppositions: $xh \gg 1$; $xh \ll 1$; $|F\psi_s/RT| \ll 1$ (where $\varkappa$ is the inverse Debye radius; it the slit half-width). These inequalities yield the first and second approximations and formulas holding with the simultaneous fulfilling of two inequalities (for instance, $\varkappa h \ll 1$ and $|F\psi_s/RT| \ll 1$). In total, there are derived 14 explicite formulas. Presented is a diagram showing the arrangement of the fields of their applicability on a ψ_s—$\varkappa h$ plane.